

# FLAKE-LIKE GLASS HAVING ANTIMICROBIAL PROPERTY

Publication number: JP7025635

Publication date: 1995-01-27

Inventor: TANAKA HIDEKAZU; OKAMURA AKINOBU; GOTO KAZUO; KONDO TOSHIKAZU

Applicant: NIPPON GLASS FIBER CO LTD; NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Classification:

- International: **A01N25/00; A01N59/16; C03B37/005; C03C3/064; C03C3/083; C03C3/089; C03C3/091; C03C4/00; C03C12/00; A01N25/00; A01N59/16; C03B37/005; C03C3/062; C03C3/076; C03C4/00; C03C12/00; (IPC1-7): C03B37/005; A01N25/00; A01N59/16; C03C4/00**

- European: C03C12/00

Application number: JP19930170346 19930709

Priority number(s): JP19930170346 19930709

**Report a data error here**

## Abstract of JP7025635

**PURPOSE:** To provide flake-like glass having antimicrobial property, capable of providing sterilizing property to a resin molding, coating film, etc., obtained by blending with a raw material for resin molding, coating, etc., and simultaneously, carrying out improvement of strength of the resin molding, the coating film, etc., prolongation of the life and prevention of cracking and release.

**CONSTITUTION:** This flake-like glass consists of scaly glass containing Ag<sup>+></sup> and it has antimicrobial property. Since a silver ion is contained therein, excellent antimicrobial action is obtained by the silver ion and since the glass is scaly flake-like glass, when it is blended with coating or a resin material, sustained release action of antimicrobial property and long-term retaining action can be obtained by orientation characteristics derived from the scaly shape and further, improvement of hardness, flexibility, strength, abrasion resistance, water resistance, etc., of the coating film or improvement of strength, dimensional stability, etc., of resin moldings can be carried out thereby.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25635

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| C 0 3 B 37/005            |      |           |     |        |
| A 0 1 N 25/00             |      | 9155-4H   |     |        |
| 59/16                     |      | A 9155-4H |     |        |
| C 0 3 C 4/00              |      |           |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

|           |                |          |  |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-170346    | (71) 出願人 | 000231408<br>日本硝子繊維株式会社<br>三重県津市高茶屋小森町4902番地   |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)7月9日 | (71) 出願人 | 000004008<br>日本板硝子株式会社<br>大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 |
|           |                | (72) 発明者 | 田中 秀和<br>三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内         |
|           |                | (72) 発明者 | 岡村 昭信<br>三重県津市高茶屋小森町4902番地 日本硝子繊維株式会社内         |
|           |                | (74) 代理人 | 弁理士 重野 剛                                       |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性を有するフレーク状ガラス

(57) 【要約】

【目的】 樹脂成形体原料、塗料等に配合することにより得られる樹脂成形体や塗膜等に殺菌性を付与すると共に、当該樹脂成形体や塗膜等の強度向上、寿命延長、クラックや剥離防止をも図ることができる抗菌性を有するフレーク状ガラスを提供する。

【構成】 A g<sup>+</sup> を含有する鱗片状ガラスよりなる抗菌性を有するフレーク状ガラス。

【効果】 銀イオンを含有することから、銀イオンによる優れた抗菌作用が得られ、また、鱗片状のフレーク状ガラスであることから、塗料や樹脂材料に配合した場合、その鱗片状形状に由来する配向特性により、抗菌性の徐放作用、長期持続作用を得ることができる上に、塗膜の硬度、可撓性、強度、耐摩耗性、耐水性等の向上、或いは、樹脂成形体の強度、寸法安定性等の向上を図ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一価の銀イオンを含有する鱗片状ガラスよりなることを特徴とする抗菌性を有するフレーク状ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性を有するフレーク状ガラスに係り、特に、水処理施設、畜産施設、食品工場、建材に塗装する塗料ないしライニング材やエアコン等の樹脂成形体等の補強用充填材として用いることにより、当該箇所における細菌、カビ、藻類の発生及び繁殖を有効に防止する抗菌性を有するフレーク状ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】一価の銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) (以下、単に銀イオンと記すことがある。) は、微生物などの下等生物に対して毒性を示すことが知られている。

【0003】ここで、微生物 (microorganism) とは、狭義には細菌 (bacteria)、菌類 (fungi)、ウイルス (virus) をいい、広義にはさらに、原生動物 (protozoa)、藻類などを含める。なお、本明細書においては、これらの微生物に対する毒性作用 (抗菌作用、防汚作用を含む) を「抗菌作用」ということとする。

【0004】銀イオンを含む物質として硝酸銀などがあるが、硝酸銀から得られる銀イオンは、容易に還元されて銀 ( $\text{Ag}$ ) となるので、抗菌作用が早期になくなるといふ欠点がある。抗菌効果を持続させるためには、水溶液中 (空気中の湿度を含む) において、銀イオンを安定に存在させなければならないのであるが、ガラスの水溶性性を利用して、ガラス中に含まれる銀イオンを徐々に水中に溶出させることにより、上記抗菌作用を持続させる方法が、特開昭62-210098号公報、特開昭63-35695号公報、特開昭63-39692号公報、特開平1-153748号公報に開示されている。

【0005】また、本出願人の特許出願に係るものであるが、組成中に銀イオンを含む水溶性ガラスの粉粒状物を合成樹脂塗料に混合させたものは特公平1-313574号公報、特公平4-68935号公報、特開平3-104988号公報に開示されている。

【0006】ところで、水処理施設、畜産施設の部材表面をライニング或いはコーティングする際、ライニング材料又はコーティング材料にフレーク状ガラスを含有させることにより、その寿命を延長させ、クラックや剥離を防止させることは知られており、広く実用化されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の技術において、銀イオンを含む水溶性ガラスの粉粒状物を合成樹脂塗料に混合したものでは、銀イオンによる抗菌作用は得

られるものの、粉粒状物を使用しているため、塗膜の強度や寿命が不十分であり、塗膜の強度、寿命を向上させるためには、塗膜の膜厚を厚くさせる必要があるという不具合がある。

【0008】一方、従来提供されているフレーク状ガラスでは、ライニング材料やコーティング材料に配合することにより、得られる塗膜のクラックや剥離の防止を図ることはできるが、従来のフレーク状ガラスは抗菌性を有していないため、フレーク状ガラスの配合により抗菌作用を得ることはできない。

【0009】本発明は上記従来の問題点を解決し、樹脂成形体原料、塗料等に配合することにより、得られる樹脂成形体や塗膜等に殺菌性を付与すると共に、当該樹脂成形体や塗膜等の強度向上、寿命延長、クラックや剥離防止をも図ることができる抗菌性を有するフレーク状ガラスを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の抗菌性を有するフレーク状ガラスは、一価の銀イオンを含有する鱗片状ガラスよりなることを特徴とする。

【0011】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明で用いるガラスの原料成分としては、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ を用い、これに一価の銀イオンを含有する化合物、例えば  $\text{AgNO}_3$  を添加してなるものが挙げられる。

【0013】このような  $\text{Ag}$  含有ガラスは、その成分組成により、水溶性のものや水不溶性のものがある。本発明において、フレーク状ガラス原料の  $\text{Ag}$  含有ガラスは水溶性であっても水不溶性であっても良く、一般に公知のガラス組成を採用することができるが、水溶性の  $\text{Ag}$  含有組成としては、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を含有するものとして、

$\text{SiO}_2$  20～60重量%

$\text{B}_2\text{O}_3$  30～70重量%

$\text{Na}_2\text{O}$  5～35重量%

$\text{Ag}_2\text{O}$  ( $\text{Ag}$ 換算) 0.5～3重量%

のものが好ましく用いられ、また  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含有しないものとして、

$\text{SiO}_2$  55～80重量%

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5～30重量%

$\text{Na}_2\text{O}$  19.5～42重量%

$\text{Ag}_2\text{O}$  ( $\text{Ag}$ 換算) 0.5～3重量%

のものが好ましく用いられる。上記組成において、 $\text{Na}_2\text{O}$  の一部を  $\text{K}_2\text{O}$  及び/又は  $\text{CaO}$  で置換することにより、 $\text{Ag}$  濃度を増加させることができる。

【0014】なお、上記以外のその他の水溶性ガラス原料成分として、網目形成酸化物として  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、網目修飾酸化物として  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、中間体酸化物として  $\text{TiO}_2$  などを配合しても良い。

【0015】一方、水不溶性Ag含有ガラス組成としては、

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 56～73重量% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1～9重量%   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2～12重量%  |
| Na <sub>2</sub> O              | 10～20重量% |
| CaO                            | 3～8重量%   |
| MgO                            | 0～4重量%   |
| Ag <sub>2</sub> O (Ag換算)       | 0.5～3重量% |

のものが好ましく用いられる。

【0016】本発明の抗菌性を有するフレーク状ガラスは、前記水溶解性Ag含有ガラス又は水不溶性Ag含有ガラスを用いて鱗片状ガラスを製造することにより得られる。

【0017】鱗片状のフレーク状ガラスの製造方法には、円筒ブロー法とゾルゲル法とがある。このうち、円筒ブロー法は、ガラスを熔解炉の底部に設置した円形スリットから流下し、該円形スリットの内側に設けたエアノズルから空気などの気体を吹き込んで、流下したガラスを中空状に膨らませながら引っ張ることにより、ガラスを風船化して、その厚みを薄くし、これを粉砕することで鱗片状ガラス、即ちフレーク状ガラスを得るものである。

【0018】また、ゾルゲル法は、一価の銀イオンを含有する化合物とガラス成分とでゲルをつくり、これを薄膜状に引き延ばしたものを750～1200℃の範囲で焼結することにより、鱗片状ガラス、即ちフレーク状ガラスを得るものである。

【0019】本発明において、鱗片状ガラス（フレーク状ガラス）の厚さは0.1～20μm、好ましくは0.3～10μmであることが望ましい。厚さが20μmを超えるものであると、銀イオンの溶出速度が小さくなり、また、0.1μm未満であると逆に全銀イオンの溶出が早期に完了し、殺菌処理剤としての寿命が短くなる。また、鱗片状ガラス（フレーク状ガラス）の粒径は、10～1000μm、好ましくは10～600μmであることが望ましい。この粒径が1000μmを超えると割れ易くなり、また、これ以上大きくしても充填材としての機能上特に有効なことはなく、また10μm未満であると、これを配合して得られる樹脂成形体や塗膜の強度や寿命の改善効果が低下する。

【0020】本発明において、水溶解性Ag含有ガラス又は水不溶性Ag含有ガラスより得られる鱗片状ガラスの抗菌性を有するフレーク状ガラスは、主に次のような用途に好適に使用される。

【0021】① 塗料及びライニング材料

例えば、抗菌性水処理施設塗料及びライニング材料、抗菌性畜産施設塗料及びライニング材料、抗菌性医療施設塗料及びライニング材料、抗菌性壁材塗料、抗菌性床材塗料、抗菌性海洋構造物塗料、抗菌性船底塗料、抗菌性

漁網塗料など。

【0022】② 抗菌性樹脂成形体

例えばエアコン・冷蔵庫・掃除機等の家電製品、浴槽、電話、建材シート、目地用シーリング剤など。なお、樹脂成形体に用いる場合は、樹脂中に練り込む他、樹脂表面に塗料として塗布する場合もある。

【0023】

【作用】水溶解性Ag含有フレーク状ガラスは、水溶液又は含水溶液中で加水分解されることにより、ガラス成分は溶液中に溶出され同時にガラス中の銀は銀イオン（Ag<sup>+</sup>）として確実に継続的に水中に溶出され、微生物に対して育成阻止や抗菌作用を奏する。

【0024】一方、銀の酸化物にも抗菌作用があり、水不溶性Ag含有フレーク状ガラスを用いる場合には、その比表面積が大きいため、銀酸化物がフレーク状ガラス表面に存在する割合が高くなることから、銀酸化物による抗菌作用が得られる。更に、水不溶性Ag含有フレーク状ガラス中の銀イオンの触媒作用により、フレーク状ガラス中の酸素が部分的に活性炭素に転換され、この活性炭素が微生物の細胞に作用してこれを破壊することによっても抗菌作用が得られる。

【0025】また、本発明のフレーク状ガラスは薄膜鱗片状であるため、例えばこれを含有した塗料が基材上に塗布された場合、塗膜内でフレーク状ガラスが基材に平行して幾層にも積層され、銀イオンの溶出をコントロールすることができ、抗菌性の持続期間を大きく延長できる。更に、フレーク状ガラスを含有する塗膜はフレーク状ガラスの積層により、塗膜の硬さが増すとともに可撓性が向上するため、塗膜強度を向上させることができ、しかも塗膜の耐摩耗性、耐水性改良等の効果も得られる。

【0026】一方、本発明のフレーク状ガラスを樹脂材料に練り込んで成形した場合、上記と同様に樹脂材料の流動方向に平行して配向されるので、銀イオンの溶出をコントロールでき、抗菌性の持続期間を大きく延長できる。その上、フレーク状ガラスを含有する成形体は、フレーク状ガラスの配向により、成形品の強度のみならず、寸法安定性が向上するため、複雑な成形体を精度良く成形することも可能となる。

【0027】このように、本発明の抗菌性を有するフレーク状ガラスは、銀イオンを含有することから、銀イオンによる優れた抗菌作用が得られ、また、鱗片状のフレーク状ガラスであることから、塗料や樹脂材料に配合した場合、その鱗片状形状に由来する配向特性により、抗菌性の徐放作用、長期持続作用を得ることができる上に、塗膜の硬度、可撓性、強度、耐摩耗性、耐水性等の向上、或いは、樹脂成形体の強度、寸法安定性との向上を図ることができる。

【0028】特に抗菌作用の徐放作用や長期持続作用は、従来のAg含有粉粒状ガラスからは予期し得ない作

用効果であり、この効果により、抗菌性塗膜又は抗菌性樹脂成形体等の寿命が大幅に延長されることから、本発明の工業的有用性は極めて大きい。

#### 【0029】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

#### 【0030】実施例1

下記組成の水溶性性Ag含有ガラスにより、円筒ブロー法により平均厚さ4 $\mu$ m、平均粒径150 $\mu$ mのフレーク状ガラスを製造した。

#### 【0031】水溶性性Ag含有ガラス組成

SiO<sub>2</sub> 60.0重量%

Na<sub>2</sub>O 35.0重量%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0重量%

Ag<sub>2</sub>O (Ag換算) 1.36重量%

このフレーク状ガラスを、ガラス含有率が3重量%になるように、アクリル系樹脂と混合したものを、60mm×60mm×3mm厚さのAS（アクリロニトリルスチレン）樹脂成形体表面に約50 $\mu$ mの膜厚で塗布した。これを試験片として用い、下記カビ抵抗性試験を行ない、結果を表1に示した。

\*

| 期 間   | 実施例1 |     | 比較例1 |     | 比較例2 |     |
|-------|------|-----|------|-----|------|-----|
|       | 第2群  | 第4群 | 第2群  | 第4群 | 第2群  | 第4群 |
| 4週間後  | ○    | ○   | ○    | ○   | ×    | ×   |
| 8週間後  | ○    | ○   | ○    | ○   | ×    | ×   |
| 12週間後 | ○    | ○   | △    | △   | ×    | ×   |

○：試験片面積の全面にカビの育成を認めない。

△：試験片面積の1/3を超えない面積にカビの育成を認める。

×：試験片面積の1/3を超える面積にカビの育成を認める。

#### 【0037】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の抗菌性を有するフレーク状ガラスは、銀イオンを含有する鱗片状ガラスであるため、

① 銀イオンによる抗菌作用を得ることができる。

② 上記抗菌作用の徐放性、長期持続性を得ることがで

#### \*【0032】カビ抵抗性試験

上記試験片をJIS Z 2911に準じて塗膜表面に孢子懸濁液（第2群：Penicillium citrium ATCC9849、第4群：Cladosporium herbarum IAM. F517）を塗布し、温度28±2℃、湿度97±2%の雰囲気下で培養した場合のカビの発生状況を調べた。

【0033】表1より明らかなように、12週間経過後も全くカビの発生は認められなかった。

#### 10 【0034】比較例1

実施例1と同組成のガラスを平均粒径約10 $\mu$ mに粉碎したものを用いたこと以外は、同様にしてカビ抵抗試験を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0035】比較例2

通常含アルカリフレーク状ガラス（Cガラス組成、平均厚さ4 $\mu$ m、平均粒径150 $\mu$ m）を用いたこと以外は同様にしてカビ抵抗性試験を行ない、結果を表1に示した。

#### 【0036】

#### 20 【表1】

きる。

③ 塗料や樹脂材料に配合した場合、塗膜の硬度、可撓性、強度、耐摩耗性、耐水性等の向上、或いは、樹脂成形体の強度、寸法安定性等の向上を図ることができる。等の効果が奏され、各種抗菌性充填材等として工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 和夫

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

(72)発明者 近藤 敏和

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内